

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



URZĄD PATENTOWY  
RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

## Dokument patentowy

NA MOCY USTAWY Z DNIA 19 PAŹDZIERNIKA 1972 R.  
O WYNAŁAZCZOŚCI (DZ. U. NR 26 Z 1993 R., POZ. 117)  
ZOSTAŁ UDZIELONY NA RZECZ

EXXON CHEMICAL PATENTS INC, Baytown, Stany  
Zjednoczone Ameryki

# PATENT

NR 175038

NA WYNAŁAZEK PT.

Folia z termoplastycznego elastomerycznego  
kopolimeru oraz sposób wytwarzania folii z  
termoplastycznego elastomerycznego kopolimeru

PRZEDSTAWIONY W OPISIE PATENTOWYM  
WŁĄCZONYM DO NINIEJSZEGO DOKUMENTU

PATENT TRWA OD DNIA 03 02 94

WARSZAWA. DNIA

1 6 GRU. 1998

PREZES

RZECZPOSPOLITA  
POLSKA



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) OPIS PATENTOWY (19) PL (11) 175038

(21) Numer zgłoszenia: 310163

(13) B1

(22) Data zgłoszenia: 03.02.1994

(86) Data i numer zgłoszenia międzynarodowego:  
03.02.1994, PCT/US94/01376

(51) IntCl<sup>6</sup>:

C08J 5/18  
C08L 23/08  
B29D 7/01

(87) Data i numer publikacji zgłoszenia  
międzynarodowego:  
18.08.1994, WO94/18263,  
PCT Gazette nr 19/94

(54) Folia z termoplastycznego elastomerycznego kopolimeru  
oraz sposób wytwarzania folii z termoplastycznego elastomerycznego kopolimeru

(30) Pierwszeństwo:  
03.02.1993, US, 08/013518

(43) Zgłoszenie ogłoszono:  
27.11.1995 BUP 24/95

(5) O udzieleniu patentu ogłoszono:  
30.10.1998 WUP 10/98

(73) Uprawniony z patentu:  
EXXON CHEMICAL PATENTS INC,  
Baytown, US

(72) Twórcy wynalazku:  
Thomas C. Erderly, Baytown, US  
John H. III Mackay, Crystal Lake, US  
Russell H. Narramore, Brentwood, US

(74) Pełnomocnik:  
Dehnel Zofia, POLSERVICE

(7) 1. Folia z termoplastycznego elastomerycznego kopolimeru, **znamienna tym**, że zawiera:  
a) od 20 do 70% wagowych elastomerycznego monoalkenyloarenodienowego kopolimeru blokowego, oraz

b) od 30 do 80% wagowych kopolimeru etylenu z co najmniej jednym komonomerem, przy czym kopolimer ten charakteryzuje się gęstością w zakresie od 0,86 do 0,900 g/cm<sup>3</sup>, rozrzutem ciężarów cząsteczkowych (MDW) w zakresie od 2 do 3,5, wskaźnikiem płynięcia stopu w zakresie od 0,2 do 1000 dg/minutę oraz krystalicznością etylenu poniżej 35%.

18. Sposób wytwarzania elastycznej folii z termoplastycznego elastomerycznego kopolimeru, **znamienny tym**, że sporządza się mieszanę foliową zawierającą od 20 do 70% wagowych elastomerycznego monoalkenyloareno-dienowego kopolimeru blokowego, oraz od 30 do 80% wagowych kopolimeru etylenu z co najmniej jednym komonomerem, przy czym kopolimer ten charakteryzuje się gęstością w zakresie od 0,86 do 0,900 g/cm<sup>3</sup>, rozrzutem ciężarów cząsteczkowych (MDW) w zakresie od 2 do 3,5, wskaźnikiem płynięcia stopu w zakresie od 0,2 do 1000 dg/minutę oraz krystalicznością etylenu poniżej 35%, a następnie przekształca się tę mieszanę w folię w procesie obejmującym wytłaczanie przez głowicę szczelinową, wytłaczanie przez głowicę z wylewaniem, wylewanie z wygniataniem lub rozdmuchiwanie stopu plastomeru.

**Folia z termoplastycznego elastomerycznego kopolimeru  
oraz sposób wytwarzania folii  
z termoplastycznego elastomerycznego kopolimeru**

**Zastrzeżenia patentowe**

1. Folia z termoplastycznego elastomerycznego kopolimeru, **znamienna tym**, że zawiera:
  - a) od 20 do 70% wagowych elastomerycznego monoalkenyloarenodienowego kopolimeru blokowego, oraz
  - b) od 30 do 80% wagowych kopolimeru etylenu z co najmniej jednym komonomerem przy czym kopolimer ten charakteryzuje się gęstością w zakresie od 0,86 do 0,900 g/cm<sup>3</sup> rozrzutem ciężarów cząsteczkowych (MDW) w zakresie od 2 do 3,5, wskaźnikiem płynięcia stopu w zakresie od 0,2 do 1000 dg/minutę oraz krystalicznością etylenu poniżej 35%.
2. Folia według zastrz. 1, **znamienna tym**, że komonomer w kopolimerze etylenu stanowi jedna lub więcej etylenowo nienasyconych olefin zawierających od 3 do 20 atomów węgla.
3. Folia według zastrz. 2, **znamienna tym**, że komonomer stanowi jeden lub więcej związków wybranych z grupy obejmującej propylen, buten-1, heksen-1, okten-1, 4-metylo-1-penten i styren.
4. Folia według zastrz. 1, **znamienna tym**, że gęstość kopolimeru wynosi od 0,86 do 0,90 g/cm<sup>3</sup>.
5. Folia według zastrz. 1, **znamienna tym**, że MDW kopolimeru wynosi od 2,0 do 3,5
6. Folia według zastrz. 1, **znamienna tym**, że CDBI (wskaźnik szerokości rozrzutu składu) kopolimeru polietyleny wynosi ponad 45%.
7. Folia według zastrz. 1, **znamienna tym**, że elastomeryczny kopolimer blokowy stanowi kopolimer styrenowo-butadienowy o zawartości styrenu 8-55%.
8. Folia według zastrz. 1, **znamienna tym**, że zawartość elastomerycznego kopolimeru blokowego wynosi 45-65% wagowych.
9. Folia według zastrz. 1, **znamienna tym**, że zawartość kopolimeru etylenu wynosi 20-60% wagowych.
10. Folia według zastrz. 1, **znamienna tym**, że zawartość elastomerycznego kopolimeru wynosi 45-65% wagowych a zawartość kopolimeru etylenu wynosi 25-50% wagowych.
11. Folia według zastrz. 1, **znamienna tym**, że elastomeryczny kopolimer blokowy stanowi kopolimer styrenowo-izoprenowy.
12. Folia według zastrz. 1, **znamienna tym**, że charakteryzuje się odkształceniem trwałym poniżej 30% przy rozciąganiu po jednym cyklu przy wydłużeniu 150% w kierunku maszyny lub w kierunku poprzecznym.
13. Folia według zastrz. 1, **znamienna tym**, że charakteryzuje się odkształceniem trwałym wynoszącym 5-15% przy rozciąganiu po jednym cyklu przy wydłużeniu 150% w kierunku maszyny lub w kierunku poprzecznym.
14. Folia według zastrz. 1, **znamienna tym**, że charakteryzuje się odkształceniem trwałym poniżej 40% przy rozciąganiu po jednym cyklu przy wydłużeniu 300% w kierunku poprzecznym.
15. Folia według zastrz. 14, **znamienna tym**, że charakteryzuje się z odkształceniem trwałym poniżej 40%.
16. Folia według zastrz. 1, **znamienna tym**, że charakteryzuje się odkształceniem trwałym wynoszącym 5-15% przy rozciąganiu po jednym cyklu przy wydłużeniu 200% w kierunku maszyny lub w kierunku poprzecznym.
17. Folia według zastrz. 1, **znamienna tym**, że
  - a) charakteryzuje się odkształceniem trwałym poniżej 20% przy rozciąganiu po jednym cyklu przy wydłużeniu 150% w kierunku maszyny lub w kierunku poprzecznym,

b) charakteryzuje się odkształceniem trwałym wynoszącym poniżej 25% przy rozciąganiu po jednym cyklu przy wydłużeniu 200% w kierunku poprzecznym.

c) charakteryzuje się odkształceniem trwałym poniżej 40% przy rozciąganiu po jednym cyklu przy wydłużeniu 300% w kierunku poprzecznym.

18. Sposób wytwarzania elastycznej folii, z termoplastycznego elastomerycznego kopolimeru, **znamienny tym**, że sporządza się mieszanek foliową zawierającą od 20 do 70% wagowych elastomerycznego monoalkenyloareno-dienowego kopolimeru blokowego, oraz od 30 do 80% wagowych kopolimeru etylenu z co najmniej jednym komonomerem, przy czym kopolimer ten charakteryzuje się gęstością w zakresie od 0,86 do 0,900 g/cm<sup>3</sup>, rozrzutem ciężarów cząsteczkowych (MDW) w zakresie od 2 do 3,5, wskaźnikiem płynięcia stopu w zakresie od 0,2 do 1000 dg/minutę oraz krystalicznością etylenu poniżej 35%, a następnie przekształca się tę mieszanek w folię w procesie obejmującym wytłaczanie przez głowicę szczelinową, wytłaczanie przez głowicę z wylewaniem, wylewanie z wygniataniem lub rozdmuchiwanie stopu plastomeru.

19. Sposób według zastrz. 18, **znamienny tym**, że wytwarzanie folii w procesie wylewania przez głowicę obejmuje:

a) wytłaczanie mieszanek przez głowicę ze szczeliną większą od 12 mikrometrów ale mniejszą od 480 mikrometrów,

b) ekspandowanie wytłoczonej folii do uzyskania grubości od 1,2 mikrometra do 36 mikrometrów, oraz

c) szybkie ochłodzenie ekspandowanej folii.

20. Sposób według zastrz. 18, **znamienny tym**, że folię orientuje się do uzyskania stopnia orientacji w zakresie od 2:1 do 1000:1, z wykorzystaniem głowicy do rozdmuchiwania folii lub głowicy do wylewania folii.

\* \* \*

Zgłoszenie niniejsze stanowi częściową kontynuację zgłoszenia USA nr 08/013518 z 3 lutego 1993 r.

Zgłoszenie dotyczy termoplastycznych elastomerycznych mieszanek elastomerycznych kopolimerów blokowych i pewnych kopolimerów olefin, a w szczególności wytwarzanych z mieszanek folii wykazujących wysoką wytrzymałość na rozciąganie i elastyczność.

Termoplastyczne elastomery są łatwo dostępne w handlu i stosowane jako elastomeryczne folie w wyrobach takich jak pieluchy jednorazowe, getry, pasy w spódniczkach i rękawiczki.

Zazwyczaj takie folie elastomeryczne wytwarza się z elastomerycznych kopolimerów blokowych, kombinacji elastomerycznych kopolimerów blokowych z ciekłymi butadienami kombinacji elastomerycznych kopolimerów blokowych z kopolimerami etylenu z octanem winylu, termoplastycznych poliuretanów, kauczków etylenowo-propylenowych (EP lub EPR), w tym termopolimerów etylen-propylen-dien (EPDM), kauczków naturalnych i kombinacji kopolimerów poliestrowych z kopolimerami etylenu z octanem winylu. Każdy z tych materiałów wykazuje właściwości odpowiednie dla folii elastomerycznych, takie jak niskie odkształcenie trwałe przy rozciąganiu, niski moduł sprężystości oraz wysokie wydłużenie, z tym że każdy z nich wykazuje również znane wady. Tak np. folie elastomeryczne zawierające termoplastyczne uretany, kopoliestry i/lub kopolimery etylenu z octanem winylu są drogie z uwagi na koszt surowców. Odkształcenie trwałe przy rozciąganiu i moduł sprężystości folii wykonanej z takich dobrze znanych elastomerów, są wystarczające dla wielu zastosowań, z tym że jeszcze większe zalety miałyby folie wytwarzane z materiałów elastomerycznych o niższym odkształceniu trwałym przy rozciąganiu i niższym module sprężystości.

Znane jest mieszanie w różnych proporcjach polimerów termoplastycznych z termoplastycznymi kauczkami. Polimery termoplastyczne takie jak polipropylen (zwłaszcza izotaktyczny lub krystaliczny polipropylen), polistyren, polietylen, kopolimer etylenu z octanem winylu i poliuretan miesza się z kauczukiem termoplastycznym w celu uzyskania kompozycji o różnych właściwościach termoplastycznych i/lub elastomerycznych.

Wynalazek dotyczy termoplastyczne folii elastomerycznych wytworzonych z elastomerycznych kopolimerów blokowych i kopolimerów polietylen/ $\alpha$ -olefina. Znany stan techniki dotyczący tego zagadnienia jest następujący:

A) W patencie USA nr 4 476 180 opisano folie elastomeryczne zawierające od około 20 do około 80% termoplastycznego kopolimeru blokowego styren-butadien-styren (S-B-S) oraz od około 20 do około 60% kopolimeru etylen/octan winylu (EVA), przy czym wytworzone folie wykazują dobrą wytrzymałość na rozciąganie i elastyczność. Jakkolwiek folie takie wykazują właściwości odpowiednie dla większości zastosowań folii elastomerycznych, to do wad tych folii należą: (1) znacznie zmniejszona elastyczność opatentowanej mieszanki w porównaniu z właściwościami elastycznymi czystego elastycznego kopolimeru S-B-S; (2) trudności w przetworstwie mieszanki; oraz (3) nadmierna zdolność do sklejanie się typowa dla elastomerycznego kopolimeru S-B-S. W patencie USA nr 4 977 014 usiłowano zmniejszyć te wady w wyniku dodawania polistyrenu do składu mieszanki według patentu 4 476 180.

B) W zgłoszeniu patentowym japońskim nr 554-120646, opublikowanym 19 września 1979, ujawniono kompozycję elastomerycznego kopolimeru styrenowo-butadienowego i kopolimeru etylen/ $\alpha$ -olefina, przy czym sama taka kompozycja nie nadawała się do wytwarzania folii. Kompozycji tej nadano właściwości foliotwórcze gdy jako trzeci składnik zastosowano wosk styrenowy kopolimer styrenowo-butadienowy. Kopolimer etylen/ $\alpha$ -olefina wykazuje gęstość 0,87-0,90 i charakteryzuje się niską krystalicznością.

Opis patentowy EP 0114964 przedstawia trójskładnikowy układ, w którym pierwszy składnikiem jest liniowy polietylen o niskiej gęstości wynoszącej poniżej 0,940 g/cm<sup>3</sup>, korzystnie 0,918-0,935 g/cm<sup>3</sup>, drugim składnikiem jest SEBS (styren-etylen-butadien-styren), a trzecim składnikiem jest materiał o wysokim wskaźniku płynięcia, taki jak polipropylen, polietylen LLDPE.

Opis patentowy GB przewiduje elastomeryczne kompozycje do wytłaczania, wytworzone przez zestawienie co najmniej 10% wagowych kopolimeru blokowego A-B-A' gdzie A i A' oznaczają składnik termoplastyczny, a B oznacza elastomeryczny blok pośredni polietylen (etylen/butylen), oraz do 90% wagowych co najmniej jednej poliolefiny, która zmieszana z kopolimere blokowym A-B-A' i poddana działaniu podwyższonej temperatury i podwyższonego ciśnienia w celu przy przystosowania jej do wytłaczania razem z kopolimernem A-B-A'. Opisano także tkaniny i folie elastomeryczne oraz sposoby ich wytwarzania. Korzystne materiały poliolefinowe obejmują polietylen, polipropylen i polibuten zawierające kopolimery etylenowe, propylenowe i butylenowe. Przedstawiono jeden polietylen, który ma wskaźnik płynięcia 2000 gramów na minut MWD lub Mw/Mn równe 4,87.

Jakkolwiek cała cytowana literatura dotycząca folii z mieszanek elastomerycznych podaje liczne zalety dotyczące właściwości przetwórczych lub charakterystyk fizycznych takich jak: miękkość, wytrzymałość na rozciąganie lub elastyczność, to w żadnej publikacji nie podano ani nie zasugerowano zastosowania mieszanek elastomerycznego kopolimeru blokowego i liniowego polietylenu o małej gęstości ("LLDPE"), stanowiących rozwiązanie według wynalazku. W efekcie znane mieszanki elastomeryczno/poliolefinowe zachowują pewne wady odnoszące się do wytwarzania folii stosowanych w ubraniach i w ochronie zdrowia.

Gdy jakiegokolwiek części garderoby i wyroby stosowane w ochronie zdrowia są noszone, stosowane w nich elastyczne polimery muszą wykazywać wystarczającą granicę sprężystości, tak aby łagodnie utrzymać w miejscu taki wyrób. I odwrotnie, nie noszone części garderoby i wyroby muszą wykazywać w wysokim stopniu powrót elastyczny, tak że stosowany w nich polimer elastomeryczny powraca zasadniczo do wyjściowego kształtu podczas nie używania wyrobu. Ponadto jakiegokolwiek folie elastomeryczne stosowane w ubraniach muszą równie wykazywać w wysokim stopniu powtarzalność, gdyż jakiegokolwiek takie wyroby noszone przez długi okres czasu. Takie warunki i ograniczenia decydują o przydatności znanych kompozycji elastomerycznych, z których można wytwarzać wyroby stosowane w odzieży i w ochronie zdrowia.

Jak to zaznaczono powyżej, do typowych materiałów elastycznych stosowanych w odzieży i w ochronie zdrowia należą termoplastyczne elastomeryczne folie według patentu USA nr 4 476 180, które zawierają elastomeryczne blokowe kopolimery monoalkenyloarenów (styrenu) i spręż

nych dienów (butadienu). Folie takie zazwyczaj charakteryzują się dobrą wytrzymałością i elastycznością, ale również wykazują niepożądane nadmierne sklejaenie się. Sklejaenie się oznacza skłonność folii do zlepiania się. Gdy folie wykonane z blokowych kopolimerów monoalkenyloarenów ze sprzężonymi dienami przechowuje się w belach lub w stosie, to z czasem coraz trudniej jest odwinąć lub zdjąć warstwę folii z uwagi na skłonność do sklejaenia się. W celu zapobieżenia takiemu sklejaeniu się zazwyczaj należy dodawać do mieszanego do wytwarzania folii znaczne ilości środków poślizgowych lub zapobiegających sklejaeniu się. Dodatek takich materiałów jest niepożądany, gdyż mogą się one nagromadzać na urządzenie do wytwarzania folii, zwłaszcza na walcach, a takie nagromadzenie może spowodować przerwy w pracy na czyszczenie urządzenia.

Stwierdzono, że w wyniku dodania pewnych kopolimerów LLDPE do elastomerycznych blokowych kopolimerów monoalkenyloarenów ze sprzężonymi dienami uzyskuje się folie o znacznie zmniejszonej skłonności do sklejaenia się, wykazujące równocześnie optymalne właściwości elastyczne.

#### *Streszczenie wynalazku*

Przedmiotem wynalazku jest termoplastyczna elastomeryczna folia zawierająca (a) 20-70% elastomerycznego kopolimeru blokowego o wzorze ogólnym

#### A-B-A

w którym bloki polimerowe A stanowią końcowe bloki polimeru monoalkenyloarenowego, a blok B stanowi blok środkowy elastomerycznego polimeru sprzężonego dienu, przy czym bloki A stanowią 8-55% wag. kopolimeru blokowego o wskaźniku płynięcia poniżej około 100; oraz (b) 30-80% "plastomerycznego" kopolimeru LLDPE (określonego poniżej) o krystaliczności etylenu poniżej 35%. Do konkretnych plastomerycznych kopolimerów LLDPE stosowanych w mieszankach według wynalazku należą liniowe kopolimery etylen/ $\alpha$ -olefina o małej gęstości, wykazujące gęstości 0,86-0,90 g/cm<sup>3</sup>, rozrzut ciężarów cząsteczkowych od 2 do 3,5 i wskaźniki płynięcia stopu w zakresie 0,2-1000 g/cm<sup>3</sup>.

Plastomeryczne kopolimery LLDPE stosowane zgodnie ze sposobem według wynalazku wykazują bardzo niską krystaliczność etylenu. Folie wytworzone z mieszanek takich niskokrystalicznych kopolimerów etylenu i elastomerycznych kopolimerów charakteryzują się wysoką elastycznością i małą skłonnością do sklejaenia się. Takie korzystne właściwości uzyskuje się dzięki temu, że mieszanki według wynalazku do wytwarzania folii zawierają niskokrystaliczne, plastomeryczne kopolimery etylenu o pewnych charakterystykach dotyczących rozrzutów ciężarów cząsteczkowych ( $M_w/M_n$ ) (MWD), wskaźnika płynięcia stopu (MI), gęstości i krystaliczności.

Folie według wynalazku wykazują zwiększony powrót elastyczny w porównaniu ze znanymi foliami, co zapewnia korzyści w tych zastosowaniach, w których wymagany jest zarówno niski moduł sprężystości jak i doskonały powrót elastyczny, jak to jest w przypadku elastycznych składników jednorazowych pieluszek. Folie według wynalazku wykazują niską skłonność do sklejaenia się, w związku z czym można je wytwarzać wydajniej i taniej niż inne folie elastomeryczne, w przypadku których mieszanki przetwórcze muszą zawierać znacznie więcej dodatków poślizgowych i zapobiegających sklejaeniu się.

Elastomeryczne folie według wynalazku stanowią folie o grubości 12,7-381  $\mu$ m i można je wytwarzać dowolnym ze znanych sposobów wytwarzania folii, takich jak sposoby ujawnione w publikacji J.H. Bristona i L.L. Katana, Polymer Films, John Wiley & Sons, New York (2 wyd., 1983), którą wprowadza się jako źródło literaturowe. Do powszechnie znanych sposobów wytwarzania folii, które można wykorzystać zgodnie z wynalazkiem, należy rodmuchiwanie, wylewanie (z wytłaczaniem i z rozpuszczalnikiem), sposoby kalandrowania i wytłaczania, takie jak wytłaczanie z rodmuchiowaniem lub wytłaczanie przez płaską głowicę, a także wylewanie z wygniataniem.

W skrócie wynalazek dotyczy folii zawierających 20-70% monoalkenyloarenowo-dienowego elastomerycznego kopolimeru blokowego i 30-80% liniowego, plastomerycznego kopo-

limeru polietylenowego o małej gęstości (LLDPE), o gęstości w zakresie 0,86-0,90, o wskaźniku płynięcia stopu od 0,2 do 1000 dg/minutę, o MWD 2 do 3,5 oraz o CDBI powyżej 45%.

Sposób wytwarzania elastomerycznej folii według wynalazku polega na tym, że (a) wytwarza się termoplastyczną, elastomeryczną mieszanę foliową (1) blokowego kopolimeru elastomerycznego i (2) LLDPE o gęstości 0,86-0,900 g/cm<sup>3</sup>, o MWD w zakresie od 2 do około 3,5 o wskaźniku płynięcia stopu poniżej 1000 dg/minutę i o krystaliczności etylenu poniżej 35%; (b) wytłacza się mieszanę przez głowicę zawierającą szczelinę o wielkości ponad 5 milicali tj. 0,0127 cm, ale poniżej około 120 milicali; tj. 0,3048 cm (c) ekspanduje się wytłoczoną folię do uzyskania grubości od 0,5 do 15 milicali tj. 0,0015-0,038 cm dzięki różnicy ciśnień wytwarzanej przez gaz; oraz (d) szybko chłodzi się ekspandowaną wytłoczoną folię.

#### *Krótki opis rysunku*

Na figurze 1 przedstawiono schematycznie folię według wynalazku wytwarzaną w urządzeniu do rozdmuchiwania folii, oraz sposób, zgodnie z którym stopioną termoplastyczną elastomeryczną mieszanę rozdmuchuje się uzyskując rękaw, który chłodzi się za pomocą powietrza otrzymując folię.

#### *Szczegółowy opis wynalazku*

Termoplastyczne elastomeryczne folie według wynalazku zawierają mieszanę co najmniej dwóch kopolimerów. Jednym kopolimerem jest elastomeryczny kopolimer blokowy zawierający bloki kopolimeru monoalkenyloarenu i polimeru sprzężonego dienu. Drugi składnik wybrany jest z grupy wysoce bezpostaciowych termoplastycznych kopolimerów etylenu, których podstawowe właściwości stanowi niska krystaliczność i niska gęstość. Do dodatkowych składników, które mogą również wchodzić w skład mieszanek polimerowych według wynalazku należą niewielkie ilości zwykłych koncentratów zapobiegających sklejanii się i środków poślizgowych.

Na figurze 1 przedstawiono schematycznie urządzenie do wytłaczania z rozdmuchiwaniem folii 10 i sposób wytwarzania folii według wynalazku. Pastylki termoplastycznego elastomeru wprowadza się do zasobnika 11 wytłaczarki 12, w której pastylki są podgrzewane do temperatury wyższej od temperatury topnienia. Ogrzany materiał jest wytłaczany przez pierścieniową głowicę 13, w której formuje się z niego folię w kształcie rękawa lub rury (nie pokazano). Uformowany w ten sposób rękaw lub rurę rozdmuchuje się następnie i chłodzi powietrzem za pomocą pierścienia powietrznego 14 uzyskując pęcherz rozdmuchanej folii 15. Pęcherz 15 chłodzi się dalej, po czym spłaszcza się go za pomocą zbieżnych elementów ramowych 16 i zwalcowuje na spłaszczonej rurę 17 za pomocą walców ściskających 18. Spłaszczoną folię 17 przeciąga się między walcami luźnymi 19 i 20 za pomocą walca odbierającego 21, uzyskując walek folii 22. Rozcinarka (nie pokazana) stanowi dodatkowe urządzenie, które rozcina folię 17 na dwa arkusze, gdy jest to wymagane.

Termoplastyczne elastomeryczne mieszanki foliowe według wynalazku wytwarza się tak, aby można je było przetwarzać w zwykłych urządzeniach do wytwarzania folii termoplastycznych, takich jak urządzenie pokazane na fig. 1, albo stosować w procesach wlewania folii. Termoplastyczne elastomeryczne folie wytworzone z mieszanek według wynalazku wykazują grubość od około 0,5 do około 15 milicali tj. 0,0013-0,038 cm korzystnie od około 1 do około 3 milicali tj. 0,0025 do 0,0076 cm.

"Zdolność do odciążania" stanowi techniczną miarę granicy sprężystości i stanowi ważną miarę elastycznego rozciągania folii elastomerycznych stosowanych w ubraniach i w innych wyrobach noszonych na skórę. Tak np. w przypadku pieluszek zdolność do odciążania elastomerycznego wyrobu jest oznaką siły ściągającej utrzymującej elastomeryczny wyrób taki jak arkusz spodni przy ciele dziecka. W przypadku wszystkich materiałów elastomerycznych zdolność do odciążania jest mniejsza niż zdolność do obciążania (siła niezbędna do wydłużenia paska folii). Różnica ta ujawnia się jako histereza (różnica między siłą rozciągającą i siłą utrzymującą folię w miejscu) i jest ona w przypadku syntetycznych elastomerów większa niż w przypadku kauczuku naturalnego.

"Reszkowe odkształcenie trwałe" dotyczy różnicy w długości materiału elastomerycznego przed i po rozciąganiu do pewnej długości pewien okres czasu dla pewnej liczby cykli. Tak np. można mierzyć procentową zmianę długości folii przy jej wydłużaniu do 150, 200 i 300%



długości wyjściowej dla 2,5 cykli. Każdy cykl obejmuje rozciąganie folii poza długość początkową, utrzymywanie rozciągniętej folii przez pewien okres, zwolnienie siły rozciągającej i umożliwienie powrotu folii przez taki sam okres czasu.

#### *Elastomeryczny kopolimer blokowy*

Elastomerycznymi kopolimerami blokowymi stosowanymi według wynalazku są znane materiały zawierające bloki polimeru monoalkenyloarenowego i bloki polimeru sprzężonego dienu. Bloki polimeru wskazują ogólną konfigurację:

#### A-B-A

i są ułożone w taki sposób, że występują co najmniej dwa bloki końcowe A polimeru monoalkenyloarenowego i co najmniej jeden elastomeryczny blok pośredni B sprzężonego dienu.

Monoalkenyloarenowe bloki kopolimeru stanowią od 8 do 55% wag. kopolimeru blokowego. Ciężar cząsteczkowy kopolimeru blokowego jest taki, że jego wskaźnik płynięcia stopu, oznaczany metodą ASTM Method D 1238, zatytułowaną "Standard Test Method for Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastomer" Condition E, wynosi poniżej około 1000.

Określenie "monoalkenyloaren" obejmuje takie konkretne związki z serii benzenu jak styren oraz jego analogi i homologi, takie jak o-metylostyren i p-metylostyren, p-tertbutylostyren, 1,3-dimetylostyren, p-metylostyren i inne styreny alkilowane w pierścieniu, zwłaszcza styreny metylowane w pierścieniu, a także inne monoalkenyłowe policykliczne związki aromatyczne takie jak winylonaftalen, winyloantracen itp. Według wynalazku do korzystnych monoalkenyloarenów należą monowinyłowe, monocykliczne areny takie jak styren i p-metylostyren, przy czym szczególnie korzystny jest styren.

Bardzo ważne z punktu widzenia wynalazku jest to, aby zawartość monoalkenyloarenu nie przekraczała 55% oraz aby nie stanowiła mniej niż 8% wag. kopolimeru. Korzystne zawartości monoalkenyloarenu w kopolimerze blokowym wynoszą od 25 do 35%. Zawartość monoalkenyloarenu może ewentualnie wynosić około 30%. Jeśli monoalkenyloaren stosuje się w ilości ponad 55% wag., kopolimer blokowy jest zbyt sztywny, aby można go zastosować w mieszankach według wynalazku. Elastomeryczne kopolimery blokowe są "wypełnione olejem" stanowiącym dodatek w postaci oleju węglowodorowego poprawiającym właściwości przetwórcze i zmiękczającym folie. Oleje dodaje się do handlowych elastomerycznych kopolimerów w ilościach od 10 do 40%.

Blok B stanowią homopolimery sprzężonych monomerów dienowych, kopolimery dwóch lub więcej sprzężonych dienów oraz kopolimery jednego lub więcej dienów z monoalkenyloarenem, pod warunkiem, że bloki B zawierają głównie mery sprzężonego dienu. Korzystne sprzężone dieny zawierają 4-8 atomów węgla. Do przykładowych takich odpowiednich sprzężonych dienowych monomerów należy 1,3-butadien (butadien), 2-metylo-1,3-butadien, izopren, 2,3-dimetylo-1,3-butadien, 1,3-pentadien (piperylen), 1,3-heksadien itp.

W przypadku folii według wynalazku korzystnym polimerem monoalkenyloarenu jest polistyren, a do korzystnych polimerów sprzężonych dienów należy polibutadien i poliizopren, przy czym szczególnie korzystny jest polibutadien. Korzystne elastomeryczne kopolimery blokowe są dostępne w handlu jako liniowe trójblokowe kopolimery (A-B-A) z Shell Chemical Company, Polymers Division, Houston, Texas, o nazwie handlowej Kraton i z Dexco Polymers of Huston, Texas, o grupowej nazwie handlowej Vector. Szczególnie korzystne są liniowe trójblokowe kopolimery zawierające końcowe bloki polistyrenowe i środkowy blok polibutadienowy (S-B-S). Najkorzystniejszymi dostępnymi w handlu polimerami są polimery wypełnione olejem takie jak Kraton D 2104 o wskaźniku płynięcia stopu, oznaczanym metodą ASTM Method D 1238, Condition E, wynoszącym 7 oraz Vector 7400D o wskaźniku płynięcia stopu wynoszącym 8.

Termoplastyczne, elastomeryczne folie według wynalazku mogą zawierać od 20 do 70% wag., korzystnie od 45 do 65%, a szczególnie korzystnie od 50 do 65% plastomerycznego kopolimeru blokowego. Podane procenty odnoszą się do całkowitej wagi elastomerycznej kompozycji foliowej. Jak to zaznaczono, handlowe gatunki elastomerycznych kopolimerów

blokowych mogą być wypełnione olejem, z tym że części olejowej nie uwzględnia się przy wyliczaniu podanych procentów.

Liniowe, plastomeryczne kopolimery  $\alpha$ -olefin o małej gęstości

Jak to zaznaczono powyżej, termoplastyczne elastomeryczne mieszanki foliowe według wynalazku zawierają elastomeryczne kopolimery blokowe wymieszane z bezpostaciowymi liniowymi kopolimerami etylen/ $\alpha$ -olefina o małej gęstości.

Kopolimery LLDPE w mieszankach według wynalazku określane są jako "PLASTOMERY". Użyte w opisie określenie "PLASTOMER" ogólnie dotyczy klasy polimerów opartych na etylenie, o gęstości poniżej  $0,90 \text{ g/cm}^3$ , do  $0,86 \text{ g/cm}^3$  oraz o wagowo średnim ciężarze cząsteczkowym (Mw) ponad 20 000.

Wskaźnik płynięcia stopu plastomerów według wynalazku jest taki, że plastomery można wytłaczać w celu uzyskania pożądanego wyrobu finalnego. W korzystnym wykonaniu MI musi być taki, aby plastomer wykazywał wystarczającą pożądaną ciągliwość. Zazwyczaj wskaźnik płynięcia stopu wynosi od  $0,2 \text{ dg/minutę}$  do  $1000 \text{ dg/minutę}$ , przy czym korzystnie MI wynosi co najmniej  $0,5 \text{ dg/minutę}$ , a jeszcze korzystniej co najmniej  $1 \text{ dg/minutę}$ , a ponadto korzystnie MI wynosi najwyżej około  $20 \text{ dg/minutę}$ , a jeszcze korzystniej  $5 \text{ dg/minutę}$ . W innym wykonaniu MI wynosi od  $0,5 \text{ dg/minutę}$  do  $50 \text{ dg/minutę}$ , a jeszcze korzystniej od  $1 \text{ dg/minutę}$  do  $5 \text{ dg/minutę}$ . MI oznacza się zgodnie z normą ASTM D-1238 (190/2,16). Takie liniowe kopolimery etylen/ $\alpha$ -olefina o małej gęstości wykazują krystaliczność etylenu od 5 do 35%, korzystnie od 5 do 15%. Gęstości oznaczano zgodnie z normą ASTM D-1505, z tym że próbki dodatkowo kondycjonowano utrzymując żywicę przez 48 godzin w temperaturze otoczenia ( $23^\circ\text{C}$ ) przed pomiarem gęstości.

Plastomery stosowane w kompozycjach elastomerycznych według wynalazku wybrane z grupy polimerów zawierających etylen skopolimeryzowany z  $\text{C}_3$ - $\text{C}_{20}$   $\alpha$ -olefinami. Typowy komonomer  $\alpha$ -olefinowy w plastomerze według wynalazku zależy od ostatecznego przewidywanego zastosowania wytwarzanej folii. Do korzystnych  $\alpha$ -olefin stosowanych jako komonomery w plastomerycznych kopolimerach polietylenowych do mieszanek foliowych według wynalazku należą  $\text{C}_3$ - $\text{C}_8$   $\alpha$ -olefiny, a do najkorzystniejszych liniowych kopolimerów polietylenowych o małej gęstości należą kopolimery etylen/propylen, etylen/buten i etylen/hexen.

Typowe liniowe plastomery o małej gęstości zazwyczaj zawierają od 65 do 93% moli etylenu, w stosunku do całkowitej liczby moli monomeru. Korzystnie zawartość etylenu w tych kopolimerach plastomerowych o bardzo małej gęstości wynosi od 68 do 91% moli. Aby zapewnić pełną skuteczność w termoplastycznych elastomerycznych mieszankach foliowych według wynalazku korzystnie plastomery w postaci kopolimerów etylen/ $\alpha$ -olefina wykazują krystaliczność etylenu poniżej 35%, a optymalnie poniżej 15%. Ponadto takie plastomeryczne kopolimery wykazują gęstość w zakresie od  $0,860$  do  $0,90 \text{ g/cm}^3$ , a korzystnie optymalna gęstość wynosi od  $0,860$  do  $0,875 \text{ g/cm}^3$ .

Wskaźnik płynięcia stopu (MI) plastomerów jest taki, że plastomer można wytłaczać i rodmuchiwać uzyskując pożądaną wyrob w postaci folii. Na dodatek (MI) musi być taki, aby plastomer wykazywał odpowiednią wymaganą ciągliwość zazwyczaj wskaźnik płynięcia stopu wynosi od około  $0,2$  do około  $20 \text{ dg/minutę}$ , korzystnie  $1$ - $10$ , a najkorzystniej około  $2$ - $6 \text{ dg/minutę}$ .

Plastomery stosowane w mieszankach według wynalazku charakteryzują się takim rozrzutem ciężarów cząsteczkowych, że polimer wykazuje wymaganą ciągliwość oraz właściwe przetwórcze umożliwiające uzyskanie pożądanego wyrobu finalnego. Stosunek Mw/Mn (polidispersyjność) wynosi zazwyczaj od 2 do 6, a najkorzystniej od 2 do 3,5.

Kluczową cechą plastomeru LLDPE stosowanego w foliach elastomerycznych według wynalazku jest rozrzut jego składu. Wiadomo, że rozrzut składu kopolimeru związany jest z równomiernością rozrzutu komonomeru w cząsteczkach kopolimeru. Wiadomo, że katalizatory metalocenowe zapewniają bardzo równomierne wprowadzanie komonomeru do powstających cząsteczek polimeru. W związku z tym kopolimery wytworzone przy zastosowaniu takich katalizatorów zawierających pojedynczy składnik metalocenowy wykazują bardzo wąski rozrzut składu. Ciężar cząsteczek polimeru wykazuje zasadniczo taką samą zawartość komonomeru.

nomeru, a w każdej cząsteczce komonomer jest rozmieszczony statystycznie. Z pewnymi wyjątkami w obecności katalizatorów Zieglera-Natty zazwyczaj uzyskuje się kopolimery o znacznie szerszym rozrzucie składu, a w efekcie inkluzje komonomeru w cząsteczkach polimeru zmieniają się w szerokich zakresach.

Dla zapewnienia rozrzutów ciężarów cząsteczkowych podanych powyżej bardzo ważne jest to, aby plastomer stosowany w mieszkankach elastomerycznych według wynalazku wytwarzany był w obecności katalizatorów zapewniających osiągnięcie wymaganego wąskiego rozrzutu ciężarów cząsteczkowych. Jak to już zaznaczono, katalizatory metalocenowe są bardzo elastyczne, tak że manipulując składem katalizatora i warunkami reakcji można uzyskać i regulować rozrzut ciężarów cząsteczkowych kopolimeru tak, aby osiągnąć wyjątkowo wąski rozrzut ciężarów cząsteczkowych lub polidispersyjność ( $M_w/M_n$ ) 2, albo rozrzut szeroki (odpowiadający polidispersyjności 8). Przykładowe katalizatory metalocenowe do kopolimeryzacji etyleny z  $\alpha$ -olefinami przy wytwarzaniu plastomerów podano w patentach USA nr 4 937 299 dla Ewena i innych; 4 808 561 dla Welborna i innych oraz nr 4 814 310 dla Changa i innych, przy czym wszystkie te patenty wprowadza się jako źródło literaturowe. We wszystkich tych publikacjach opisano sposoby polimeryzacji z zastosowaniem jednocentrowych katalizatorów metalocenowych (SSC).

Inną grupę katalizatorów, która może zapewnić równoważne rezultaty, stanowią katalizatory typu Zieglera zawierające halogenki i oksyhalogenki wanadu (np.  $VCl_4$ ,  $VOCl_3$ ,  $VBr_4$ ); oraz takie związki, w których co najmniej jedna z wartościowości metalu wysyczona jest heteroatomem (zwłaszcza atomem tlenu lub azotu) związanym z grupą organiczną, takie jak tribenzoilaoacetony wanadu, diacetyloacetony wanadyli oraz chlorowcoacetyloacetony, tetrahydrofuraniany, eteraty i aminaty tri- i tetrachloru wanadu oraz trichloru wanadyli, a także pirydyniany i chinololiany tri- i tetrachloru wanadu oraz trichloru wanadyli. Do wytwarzania katalizatorów stosować można także związki wanadu nierozpuszczalne w węglowodorach, zwłaszcza sole organiczne takie jak np. trioctan, tribenzoesan i tristearynian wanadu.

Konkretne sposoby wytwarzania plastomerów typu kopolimerów etylen/ $\alpha$ -olefina według wynalazku podano w patencie USA nr 4 871 705, który wprowadza się tu jako źródło literaturowe. Wykorzystując wspomniane jednocentrowe katalizatory metalocenowe plastomer przydatny w kompozycjach elastomerycznych według wynalazku można wytwarzać dowolnym odpowiednim sposobem polimeryzacji, w tym w polimeryzacji w zawiesinie, polimeryzacji w fazie gazowej oraz w polimeryzacji wysokociśnieniowej.

CDBI jest miarą rozrzutu składu. CDBI określa się jako procent wagowy cząsteczek kopolimeru zawierających komonomer.

CDBI kopolimeru łatwo oznacza się z wykorzystaniem dobrze znanych technik wydzielania poszczególnych frakcji próbki kopolimeru. Jedną z takich technik jest TREF (Temperature Rising Elution Fraction) opisana przez Wilda i innych, J. Pol. Sci. Poly. Phys. Ed., Vol. 20, 441 (1982), przy czym publikację tą wprowadza się tu jako źródło literaturowe.

W celu oznaczenia CDBI najpierw wyznacza się dla kopolimeru krzywą rozrzutu rozpuszczalności. Można to osiągnąć wykorzystując dane zebrane technikami TREF wspomnianymi powyżej. Krzywa rozrzutu rozpuszczalności stanowi wykres udziału wagowego rozpuszczającego się kopolimeru w funkcji temperatury. Krzywą tą przekształca się w krzywą udziału wagowego w funkcji rozrzutu składu. W celu uproszczenia korelacji składu pomija się temperatury elucji udziałów wagowych poniżej 15 000. Takie frakcje o niskim ciężarze stanowią mało istotną część plastomeru według wynalazku. W pozostałej części opisu i w zastrzeżeniach przyjęto, że w pomiarach CDBI pomija się frakcje wagowe poniżej 15 000.

Z krzywej udziału wagowego w funkcji rozrzutu składu wyznacza się CDBI ustalając, jaki procent wagowy próbki wykazuje zawartość komonomeru w obszarze do 25% z każdej strony mediany zawartości komonomeru. Dalsze szczegóły wyznaczania CDBI kopolimeru są dobrze znane specjalistom i opisane np. w zgłoszeniu patentowym PCT WO93/0393, opublikowanym 18 lutego 1993.

Wskaźnik szerokości rozrzutu składu (CDBI) plastomerów przydatnych w mieszankach według wynalazku wynosi zazwyczaj 45% lub powyżej, korzystnie CDBI wynosi 50% powyżej, jeszcze korzystniej CDBI wynosi 60% lub powyżej, a najkorzystniej 70% lub powyżej.

Stwierdzono, że liniowe kopolimery etylenowe o małej gęstości wytworzone w obecności jednocentrowych katalizatorów metallocenowych zasadniczo zmniejszają skłonność do sklejać się zawierających je folii elastomerycznych według wynalazku. Optymalne charakterystyki sklejanego się uzyskano w przypadku folii elastomerycznych, które zawierają takie plastomery oraz kopolimery styren-butadien-styren dostępne jako produkty z serii Vector 7400 D z De Polymers. Zaletę stanowią niewielkie stężenia środków poślizgowych, co poprawia wydajność ostatecznego formowania w wyniku zmniejszenia wyciekania środka poślizgowego w czasie laminowania oraz zmniejszenia ilości niezbędnego do laminowania folii z innymi podłożami. Ponadto wszystkie kompozycje mieszanek foliowych według wynalazku oparte na plastomerach wytwarzanych wobec metallocenów i elastomerycznym kopolimerze wykazują powrót elastyczności i znacznie zmniejszone trwałe odkształcenie przy rozciąganiu, w porównaniu ze znanymi kompozycjami.

Jak to zaznaczono powyżej, mieszanki EVA/elastomeryczny kopolimer według patentu USA nr 4 476 180 stanowią typowe rozwiązania termoplastycznych elastomerycznych mieszanek foliowych i są powszechnie uważane za najbardziej przydatne spośród dostępnych obecnie kompozycji do wytwarzania folii. Stwierdzono, że wielkość trwałego odkształcenia kompozycji plastomer/elastomeryczny kopolimer oznacza poprawę nawet o 60% w stosunku do odpowiednich kompozycji etylen-octan winylu/kopolimer elastomeryczny według patentu U nr 4 476 180.

Liniowe kopolimery etylen/ $\alpha$  olefina o małej gęstości charakteryzują się niską gęstością niską krystalicznością etyleny, co zapewnia im bezpostaciową strukturę krystaliczną o stosunkowo wysokiej lepkości stopu. Powoduje to, że kopolimery takie zasadniczo mieszają się z elastomerycznymi kopolimerami blokowymi, z którymi łączą się przy wytwarzaniu mieszanek foliowych. Nie mając zamiaru ograniczać się założono, że ujawniono kopolimery etylen/ $\alpha$ -olefina wykazują tak niską krystaliczność etyleny, że występują bardzo małe odkształcenia trwałe, gdy cząsteczki są rozciągane, co z kolei zapewnia korzystną histerezę, gdy stosuje się je do połączenia z elastomerycznymi kopolimerami blokowymi przy wytwarzaniu folii o wysokiej elastyczności sposobem według wynalazku.

Zawartość plastomeru w elastomerycznych foliach według wynalazku wynosi od 20 do 60%, a korzystnie od 25 do 50% wag. w stosunku do całości kompozycji foliowej. Takie zakresy zawartości składnika plastomerowego w mieszankach według wynalazku zapewniają odpowiednie charakterystyki przetwórcze i właściwości elastomeryczne foliowych mieszanek plastomer/elastomeryczny kopolimer blokowy.

#### *Dodatkowe składniki*

Korzystne termoplastyczne folie według wynalazku mogą zawierać od 0 do 4% dostępnych w handlu substancji zapobiegających sklejanemu się, korzystnie od 2 do 3,5%. Do korzystnych substancji zapobiegających sklejanemu się, stosowanych w foliach według wynalazku, należą przedmieszka oparta na silikonach, dostępna pod nazwą CM 19002 z Quantum Chemical Company.

Zmniejszenie sklejanego się folii według wynalazku można także osiągnąć obciążając powierzchnię folii drobnymi cząstkami proszku takiego jak talk, kreda, glina, krzemionka i inne podobne materiały. Sproszkowane materiały polimerowe takie jak politetrafluoroetylen można również stosować do zmniejszania sklejanego się, poprzez ich nanoszenie na powierzchnię folii według wynalazku. Taką obróbkę folii zastosować można jako jedyny sposób zmniejszenia sklejanego się, bądź też w kombinacji z innymi sposobami zmniejszania sklejanego się przedmiotowymi w opisie lub dostępnymi z innych źródeł. Jeśli stosuje się proszkową substancję zmniejszającą sklejanego się, to zazwyczaj wprowadza się ją na powierzchnię folii w ilości od 5 g/m<sup>2</sup>.

Do folii według wynalazku wprowadzać można środki antystatyczne; do przykładowych środków tego typu należą etoksylogowane aminy i czwartorzędowe sole amoniowe zawierające podstawniki organiczne z łańcuchami o 12-18 atomach węgla. Środki tego typu powoli dyfu-

dują do powierzchni folii i z uwagi na swój charakter jonowy tworzą warstwę elektroprzewodzącą na powierzchniowej warstwie folii. Jeśli środki antystatyczne są stosowane, to zazwyczaj stanowią 1-5% wag. folii.

Jakkolwiek zapobieganie sklejanii się stanowi podstawową cechę mieszanek foliowych według wynalazku, to niewielkie ilości środków poślizgowych wprowadza się do folii według wynalazku w celu jeszcze znacniejszego zmniejszenia oporów przy przesuwaniu się po walcach i innych urządzeniach formujących. Do przykładowych środków tego typu należą zazwyczaj pochodne amidów kwasów tłuszczowych zawierających od 12 do 22 atomów węgla. Środki takie mogą jeszcze zwiększyć doskonałe właściwości przeciwpriprzeczne folii według wynalazku. Jeśli takie środki poślizgowe stosuje się, to zazwyczaj wprowadza się je do folii w ilości od około 0,05 do około 3% wag. w stosunku do folii. Należy ponownie podkreślić, że mieszanki foliowe według wynalazku wykazują doskonałe właściwości przeciwpriprzeczne, dzięki czemu zmniejsza się konieczność stosowania takich środków poślizgowych, a zmniejszenie skłonności do sklejanii się powoduje, że wytwarzanie folii jest bardziej wydajne i tańsze.

W celu zmniejszenia do minimum degradacji folii według wynalazku w czasie przetworstwa metodą wytłaczania lub innymi sposobami do mieszanek polimerowych dodawać można termostabilizatory i antyutleniacze. Do przykładowych termostabilizatorów, które można zastosować, należą organiczne związki fosforynowe i inne substancje organiczne takie jak trihydroksybutyrofenon. Jeśli stosuje się termostabilizatory i antyutleniacze, to wprowadza się je do mieszanek polimerowych w ilości 0,1 do 2,5% wag. Degradację folii według wynalazku pod wpływem światła nadfioletowego można osłabiać przez dodatek fotostabilizatorów. Przykłady takich fotostabilizatorów są dobrze znane i obejmują pochodne benzofenonu. Jeśli takie fotostabilizatory stosuje się, to zazwyczaj wprowadza się je do mieszanek polimerowych w ilości od 0,1 do 3% wag.

Do mieszanek polimerowych wprowadzać można również pigmenty w celu nadania wytwarzanym foliom określonej barwy. Jeśli pigmenty stosuje się, to zazwyczaj dodaje się je do mieszanki żywicy w postaci koncentratów wykonanych tak, aby poprawić dyspersję pigmentów, w ilości od 0,5 do 4% wag.

Dodatkowe składniki opisane powyżej stosować można w mieszankach foliowych pojedynczo lub w kombinacji z dowolnymi lub ze wszystkimi innymi dodatkowymi składnikami.

#### *Wytwarzanie folii*

Wynalazek dostarcza sposobu wytwarzania elastycznego materiału o zdolności do odciążania i resztkowych odkształceniach trwałych. Według definicji ASTM dotyczących kauczków za materiały elastyczne uważa się te materiały, które szybko powracają do w przybliżeniu wyjściowych wymiarów i kształtów po zasadniczym odkształceniu z wykorzystaniem niewielkich naprężeń, a następnie zwolnieniu naprężenia. W korzystnym wykonaniu za materiały elastyczne według wynalazku uważa się takie materiały, które po rozciągnięciu na długość odpowiadającą 1,5-2-krotnej długości początkowej ( $1,5-2 \times$ ) w temperaturze pokojowej ( $18-29^{\circ}\text{C}$ ) utrzymywane są przy wydłużeniu  $1,5-2 \times$  przez 1 minutę, będą kurczyć się do wydłużenia poniżej  $1,0 \times$  w ciągu jednej minuty po zwolnieniu siły odkształcającej.

Wynalazek dotyczy elastycznej folii o zwiększonej zdolności do odciążania i resztkowym odkształceniu trwałym, wytworzonej sposobem rozdmuchiwania, wylewania lub wytłaczania z wygniataniem. Folię wytwarza się dowolnym odpowiednim, znanym sposobem, albo też po wytworzeniu folię można poddać obróbce obejmującej wtórne orientowanie i/lub wygrzewanie w celu doprowadzenia do zmian zdolności do odciążania. Takie sposoby wytwarzania folii są przedstawione we wcześniej cytowanej publikacji J.H. Bristona i L.L. Katana, *Plastics Films* (2 wyd., 1983) oraz w patentach USA nr 4 436 520 i 5 066 526., które wprowadza się jako źródła literaturowe. Do powszechnie znanych sposobów wytwarzania folii należy wylewanie (z wytłaczaniem lub z rozpuszczalnikiem), kalandrowanie i wytłaczanie, np. wytłaczanie z rozdmuchiwaniem, wytłaczanie przez płaską głowicę, a także wylewanie z wygniataniem. Korzystny sposób wytwarzania kompozycji według wynalazku stanowi rozdmuchiwanie folii przedstawione na fig. 1.

W innym wykonaniu wynalazek dotyczy poprawy zdolności do odciążania cienkich elastycznych wyrobów. Do takich powszechnie znanych elastycznych wyrobów należą w szczególności

taśma, folia, pasek, arkusz itp. Różnice między tymi określeniami dotyczą przede wszystkim wymiarów. Tak np. zazwyczaj uważa się, że taśma jest węższa niż folia. W opisie określeń "wstążka", "taśma", "folia", "arkusz" i "pasek" stosowane są zasadniczo wymiennie.

Bez względu na sposób pierwotnego wytwarzania folię po wytworzeniu można wykonać bezpośrednio, albo też można ją poddać dalszej obróbce w celu poprawy zdolności obciążania folii. Taka dalsza obróbka obejmuje kombinację orientowania i/lub wygrzewania. W jednym wykonaniu wygrzewanie przeprowadza się w temperaturze pomiędzy temperaturą mięknięcia i temperaturą topnienia folii. Orientowanie nieelastycznych folii, np. z polipropylenu, polistyrenu, nylonu i politereftalanu etylenu w celu poprawy ich klarowności, wytrzymałości na uderzenie oraz, zwłaszcza w przypadku polipropylenu, właściwości barierowych, jest znane. Orientowanie i wygrzewanie folii można przeprowadzać jednoosiowo w kierunku szyny (MD) lub w kierunku poprzecznym (TD), albo też w obydwu kierunkach (dwuosiowo) równocześnie lub kolejno, wykorzystując zwykłe urządzenia i procesy, po schłodzeniu folii.

Folie rozdmuchiwane korzystnie rozciąga się w kierunku maszyny lub w obydwu kierunkach. Folie wylewane korzystnie rozciąga się w kierunku maszyny. Zazwyczaj w celu zorientowania w kierunku maszyny folię przepuszcza się wokół dwóch walców obracających się z różnymi prędkościami powierzchniowymi, a następnie przez wałek odbierający. Drugi napędzany wałek znajdujący się bliżej walca odbierającego obraca się szybciej niż pierwszy napędzany wałek. W efekcie folia rozciągana jest między napędzanymi walcami. Wykorzystując również znane urządzenia "galetowe". W innym wykonaniu orientację folii można także przeprowadzić w urządzeniu rozciągającym na szerokość, w połączeniu lub bez orientacji w kierunku maszyny, tak aby nadać folii orientację poprzeczną. Przy obróbce w urządzeniu do rozciągania na szerokość folię chwyta się za brzegi. W przypadku większości ostatecznych zastosowań orientuje się jednoosiowo w kierunku maszyny.

Morfologię folii elastomeryczno/plastomerowych można określić jako matrycę bezpostaciowego materiału wymieszanego z krystalitami. W celu zorientowania zazwyczaj folię ogrzewa się do temperatury w zakresie od temperatury mięknięcia do temperatury topnienia. Ogrzewanie jest niezbędne, aby umożliwić zainicjowanie rozciągania lub orientacji folii. W związku z tym, że temperatura przypada w obszarze między temperaturą mięknięcia i topnienia, drobne niedoskonałe krystality będą topić się, podczas gdy większe, doskonalsze krystality w większym stopniu pozostaną. Częsteczki bezpostaciowej matrycy zostaną zorientowane lub rozciągnięte w zależności stopnia orientacji oraz innych właściwości materiału i parametrów obróbki.

W jednym wykonaniu folię według wynalazku wygrzewa się w temperaturze pomiędzy temperaturą mięknięcia i topnienia. Etap wygrzewania jest niezbędny do tego, aby wygrać lepiej wykształcić krystality, które przetrwały etap orientacji, oraz w celu przeprowadzenia relaksacji naprężeń. Takie wygrzewanie ułatwia utrzymanie orientacji lub wydłużenia zostało zainicjowane w etapie orientacji. Temperatura wygrzewania jest korzystnie niższa niż temperatura orientacji, zazwyczaj gdy folia opuszcza etap wygrzewania, wystarczające chłodzenie zapewnia otoczenie. W większości przypadków folię po etapie wygrzewania roluje w urządzeniu nawijającym.

#### *Zastosowanie techniczne*

Termoplastyczne elastomeryczne folie według wynalazku można wykorzystywać w zastosowaniach, w których może być przydatny cienki, elastyczny materiał. Folie te są szczególnie przydatne jako tanie elastyczne elementy w rzeczach do noszenia jednorazowego użytku takich jak pieluszki, spodenki gimnastyczne, środki higieny dla kobiet, ubrania lekarzy, fałdowane ubrania laminowane, włókninowe opaski na głowę, ubiory sportowe, dżinsy i ubiory ochronne.

#### *Przykłady*

Poniższe przykłady ilustrują korzystne rozwiązania według wynalazku w porównaniu z podobnymi wzorcowymi kompozycjami nie zawierającymi plastomerowych kopoli olefinowych stosowanych w termoplastycznych elastomerycznych mieszkankach foliowych według wynalazku. Wszystkie doświadczenia przeprowadzono stosując materiały wymienione w tabelach. We wszystkich przykładach stosowano handlowy elastomeryczny styrenowo-butadienowy.

nowy kopolimer blokowy, Kraton D 2104 (Shell) i Vector 7400D (Dexco), który mieszano z kopolimerami olefinowymi według wynalazku.

#### A. Skład

Rodzaje i źródła handlowe żywic elastomerycznych i kopolimerów LLDPE stosowanych w przykładach zestawiono w poniższej tabeli 1.

Tabela 1

| Żywica        | Typ żywicy | MI<br>(dg/minutę) | Gęstość<br>(g/cm <sup>3</sup> ) | Komonomer  | Dostawca |
|---------------|------------|-------------------|---------------------------------|--|----------|
| Kraton D-2104 | SBC        | 4,25              | 0,930                           | SBS  | Shell    |
| Vector 7400D  | SBC        | 8,0               | 0,930                           | SBS  | Dexco    |
| LD-767        | EVA        | 3,2               | -                               | 28% Va   | Exxon    |
| XS-12.04      | EMA        | 3,0               | -                               | 28% MA   | Exxon    |
| Tafmer PO480  | Mitsui     | 1,0               | 0,867                           | EP   | Mitsui   |
| Tafmer PO280  | Mitsui     | 3,0               | 0,867                           | EP   | Mitsui   |
| Tafmer PO480  | Mitsui     | 8,0               | 0,867                           | EP   | Mitsui   |
| Exact WS-9905 | Exxpol     | 4,1               | 0,874                           | EB   | Exxon    |
| Exact 4049    | Exxpol     | 4,5               | 0,873                           | EB   | Exxon    |
| MBX-6         | MB         | 8,6               | 1,176                           | Środek poślizgowy - 3%<br>A/B = 35%<br>A/O = 0,2%<br>Nośnik - LDPE |          |

Kompozycje stosowane w poniższych przykładach zawierały pakiet dodatków: 0,2% stabilizatora Irganox 1076 z Ciba-Geigy Corporation, 0,3% środka poślizgowego Eucaramide Slip Crodamide EP z Humco Chemical oraz 3,5% środka przeciw sklejanemu się Superfloss Silica, dostępnego z Manville Corporation. Środek przeciw sklejanemu się wprowadzano w postaci przemieszki 50/50 (LDPE/środek przeciw sklejanemu się) (CM 19002) dostępnej z Quantum Chemical Company, do mieszanek topliwych na gorąco. Wskaźnik płynięcia stopu kompozycji foliowych lub składników oznaczano zgodnie z normą ASTM Method D 1238, Condition E.

#### B Mieszanie

Wszystkie kompozycje o recepturach podanych w tabeli 3, przykłady VI-XI, mieszano na gorąco w stopie, w 57 mm dwuślimakowej wylączarce ZSK Extruder, produkowanej przez Werner Pfleiderer, przy temperaturze stopu nie przekraczającej 176,6°C. Stosunek długości do średnicy (L/D) wylączarki wynosił 24:1. Szybkości zasilania zmieniano w zakresie 227-136,4 kg/godzinę, a temperatura wody wahała się w zakresie 78-55°F tj. 25,6°C-12,8°C. Mieszanki podane w tabeli 2 wytworzono metodą mieszania na sucho, jak to zaznaczono.

#### C. Wytwarzanie folii

Folie wytwarzano w 3,81 cm wylączarce Egan Blown Film o stosunku L/D 24:1, z głowicą 7,62 cm. Temperatura stopu mieszanki foliowej wynosiła około 160°C. BUR (stopień rozdmuchania) wynosił 2:1, a grubość wytwarzanych folii wynosiła około 50,8 µm.

Stopień rozdmuchania rozdmuchiowanych folii wyliczano jako stosunek całkowitego obwodu płaskiej rozdmuchanej folii do obwodu wewnętrznego okręgu głowicy do folii.

Warunki rozdmuchiwania folii w procesie wylączania Egan Line dla dwóch zestawów próbek wydłużanych odpowiednio o 200 i 300% podano poniżej w tabelach 2 i 3.

Dwie przykładowe folie, których dane zamieszczono w tabeli 6, wytworzono w 11,43 cm przemysłowej linii do produkcji folii w Exxon Chemical Company, Lake Zurich, Illinois.

Tabela 2

Warunki wytłaczania z rozdmuchiwaniami folii wydłużanych do 200%

| Identyfikacja próbki                              | BUR | Szczelina głowicy (milicale) $\mu\text{M}$ | YAG (milicale) $\mu\text{M}$ | Szybkość wydłużania (obrotów/min.) | Obciążenie przy wydłużaniu (AMPS) | Ciśnienie przy wydłużaniu psi (KPa) | FLH (cale) cm | Temp. stopu ( $^{\circ}\text{F}$ ) $^{\circ}\text{C}$ | Pakiet stabiliz. |
|---|-----|--|------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|---------------|---|------------------|
| 001 (kontrolna)<br>Kraton D2401,<br>SBC 28% EVA   | 2,1 | 35<br>889                                  | 2,05<br>52.0                 | 30                                 | 20                                | 1450<br>9990                        | 9,5<br>24.1   | 320<br>160  | 40/120/4         |
| 002<br>Kraton D2401,<br>SBC 28% EMA               | 2,1 | 35<br>889                                  | 2,37<br>60.2                 | 30                                 | 22                                | 1150<br>7923                        | 9,5<br>24.1   | 358<br>181  | 40/120/4         |
| 003<br>Kraton D2401,<br>SBC 28% Taf-<br>mer P0480 | 2,1 | 35<br>889                                  | 2,40<br>61.0                 | 30                                 | 28                                | 2100<br>14,469                      | 10<br>25.4    | 410<br>210  | 40/120/4         |
| 004<br>Kraton D2401,<br>SBC 28% Taf-<br>mer P0280 | 2,1 | 35<br>889                                  | 2,32<br>58.9                 | 30                                 | 25,5                              | 1600<br>11,024                      | 10<br>25.4    | 410<br>210  | 40/120/4         |
| 005<br>Kraton D2401,<br>SBC 28% Taf-<br>mer P0180 | 2,1 | 35<br>889                                  | 2,19<br>55.6                 | 30                                 | 26                                | 1650<br>11,368                      | 9,5<br>24.1   | 378<br>192  | 40/120/4         |

Uwaga: Wszystkie mieszanki wymieszano na sucho z przedmieszką poślizgową i zapobiegającą sklejan się (MBX-6). Folie wykonano w 1,5-calowej wytłaczarce do folii o L/D 24:1

Tabela 3

Warunki wytłaczania z rozdmuchiwaniami folii wydłużanych do 150%

| Identyfikacja próbki                            | BUR | Szczelina głowicy (milicale) $\mu\text{M}$ | YAG (milicale) $\mu\text{M}$ | Szybkość wydłużania (obrotów/min.) | Obciążenie przy wydłużaniu (AMPS) | Ciśnienie przy wydłużaniu psi (KPa) | FLH (cale) cm | Temp. stopu ( $^{\circ}\text{F}$ ) $^{\circ}\text{C}$ | Pakiet stabiliz. |
|---|-----|--|------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|---------------|---|------------------|
| 1   | 2   | 3  | 4                            | 5                                  | 6                                 | 7                                   | 8             | 9   | 10               |
| 006 (kontrolna)<br>Kraton D2401,<br>SBC 24% EVA | 2,1 | 55<br>889                                  | 2,19<br>55.6                 | 30                                 | 23                                | 1770<br>12,195                      | 9<br>23.1     | 320<br>160  | 20/40/8          |
| 007 (kontrolna)<br>Kraton D2401,<br>SBC 28% EVA | 2,1 | 50<br>1270                                 | 2,89<br>73.9                 | 30                                 | 22                                | 1090<br>7510                        | 9,5<br>24.1   | 325<br>162  | 20/40/           |
| 008<br>Kraton D2401,<br>SBC 28% Exxpol          | 2,1 | 35<br>889                                  | 2,31<br>58.6                 | 30                                 | 29                                | 2460<br>16,949                      | 10<br>25.4    | 320<br>160  | 20/40/8          |



cd. tabeli 3

| 1                                       | 2   | 3          | 4            | 5  | 6  | 7              | 8             | 9          | 10          |
|---|-----|------------|--------------|----|----|----------------|---------------|------------|-------------|
| 009<br>Kraton D2401,<br>SBC 46% Exxpol  | 2,1 | 35<br>889  | 2,25<br>57,1 | 30 | 32 | 2660<br>18,327 | 10<br>25,4    | 320<br>160 | 20/40/80/20 |
| 0010<br>Vector 7400D,<br>SBC 28% Exxpol | 2,2 | 50<br>1270 | 2,68<br>68,0 | 30 | 29 | 1630<br>11,230 | 12,5<br>31,75 | 327<br>164 | 20/40/20    |
| 0011<br>Vector 7400D,<br>SBC 46% Exxpol | 2,2 | 50<br>1270 | 2,63<br>66,8 | 30 | 29 | 1580<br>10,886 | 12,5<br>31,75 | 327<br>164 | 20/40/20    |

Uwaga: Wszystkie mieszanki wymieszano w stopie na gorąco w wylączarce dwusłimkowej, z przedmiotką poślizgową i zapobiegającą sklejanu się (MBX-6). Folie wykonano w 1,5-calowej wylączarce do folii o L/D 24:1.

#### D. Histeręza

Wytrzymałość na rozciąganie i wydłużenie oznaczano zgodnie z normą ASTM D-882-81, sposób z wykorzystaniem aparatu Instron Model 1122 Tester. Właściwości przy rozciąganiu folii oznaczano w kierunku wylączania folii (kierunek maszyny, MD); oraz w kierunku prostopadłym do kierunku wylączania (kierunek w poprzek względem maszyny, CD lub kierunek poprzeczny (TD)). Próbkę do badań o wymiarach 2,54 cm szerokości x 15,25 cm długości wycinano wzdłuż kierunku wylączania folii (MD) i wzdłuż kierunku poprzecznego.

Histeręzę badano zgodnie z wariantem Exxon procedury opisanej przez DuPont w broszurze dotyczącej polieterouretanowego produktu elastycznego T-722A. W wariantie Exxon paski o wymiarach 2,54 cm x 15,25 cm rozciągano do 150, 200 lub 300% przy rozstawie szczęk 5,08 cm z szybkością 50,08 cm na minutę. Histeręzę krzywej naprężenie/odkształcenie wykreślano na taśmie również przesuwającej się z szybkością 50,08 cm/minutę. Szybkości rozciągania i powrotu głowicy były takie same 50,08 cm./minutę). Pomiar wykonano w aparacie Instron model 1123. Folie utrzymywano przez 60 s przy maksymalnym wydłużeniu, po czym przeprowadzono cofanie i utrzymywano przez 30 s w celu zajęcia relaksacji przed następnym cyklem. Powtarzano to 2,5 raza. Z krzywych naprężenie/odkształcenie uzyskiwano następujące podstawowe informacje: maksymalna siła (moduł) w każdym cyklu, odkształcenie resztkowe lub odkształcenie trwałe (stopień, odkształcenia, którego miarą jest punktowe naprężenie podzielone przez całkowite odkształcenie w cyklu) oraz siłę odciążającą lub zdolność skurczu, oznaczoną w ostatnim cyklu powrotu przy różnych wydłużeniach. Z reguły oznaczenia dla każdej próbki wykonywano na 5 kształtkach, wyznaczając następną wielkość średnie.

W przypadku folii według wynalazku uzyskano następujące korzystne właściwości odnoszące się do histeręzy.

Odształcenie trwałe (%) (wyznaczono w wyniku zastosowania zmodyfikowanej metody ASTM D-1682, prowadząc rozciąganie cykliczne, a nie w sposób ciągły aż do zerwania) (wydłużenie 150%, 1 cykl, MD): korzystnie poniżej 40, jeszcze korzystniej w zakresie od 5 do 25, a najkorzystniej poniżej 10-20; i/lub.

Odształcenie trwałe (%) (wydłużenie 150%, 1 cykl, TD): korzystnie poniżej 40%, jeszcze korzystniej w zakresie od 5 do 25%, a najkorzystniej poniżej 10-20%; i/lub

Odształcenie trwałe (%) (wydłużenie 200%, 1 cykl, MD): korzystnie poniżej 45%, jeszcze korzystniej w zakresie od około 5 do około 25%, a najkorzystniej poniżej 5-15%; i/lub

Odształcenie trwałe (%) (wydłużenie 200%, 1 cykl, TD): korzystnie poniżej 45%, jeszcze korzystniej w zakresie od około 5 do około 25%, a najkorzystniej poniżej 5-15%; i/lub

Odształcenie trwałe (%) (wydłużenie 300%, 1 cykl, MD): korzystnie poniżej 50%, jeszcze korzystniej w zakresie od 20 do 40%, a najkorzystniej poniżej 15-30%; i/lub

Odształcenie trwałe (%) (wydłużenie 300%, 1 cykl, TD): korzystnie poniżej 50%, jeszcze korzystniej w zakresie od 20 do 40%, a najkorzystniej poniżej 15-30%.

W tabeli 4 zestawiono porównawcze dane dla przykładów I-V, przy czym w kontrolnej zastosowano mieszankę o standardowym składzie. W przykładach stosowano mieszankę suchą, a następnie wytłaczanie w linii laboratoryjnej Egan do rozdmuchiwania folii z wytłacznicą 3.81 cm. W linii oznaczano wytrzymałość stopu oraz wygląd i otwieralność folii. Preferowano pomiary histerezy przy wydłużeniu 200%, aby porównać poprawę w zdolności do elastycznego powrotu.

Przykład I. Skład mieszanki

| Składnik     | %   |
|--------------|-----|
| Kraton D2104 | 63% |
| LD 767.36    | 27% |
| MBX-61       | 0%  |

Materiał wytłaczał się zadowalająco, wytrzymałość stopu była dobra, o czym świadczy stabilność pęcherza. Złożona folia rozdzielała się bez sklejanego lub stapiania, tak że jakość określono jej: "otwieralność" jako dobrą, przyznając ocenę "A" (w skali A, B, C, D, w której "A" oznacza ocenę dobrą, a "D" oznacza ocenę złą). W ocenie wyglądu folii (FAR) stwierdzono niewielką ziarnistość, tak że jakościowo oceniono ją jako "B" w skali, w której całkowitej przezroczystości folii przyznaje się ocenę "A", a folii mętnej ocenę "D". Jest to folia kontrolna wykorzystywana w celach porównawczych.

Przykład II.

| Składnik                      | %   |
|-------------------------------|-----|
| Kraton D 2104                 | 63% |
| XS 12.04                      | 27% |
| Etylen/akrylan metylu ("EMA") |     |
| MBX-6                         | 10% |

Wytworzona folia wykazywała mniej ziarnisty wygląd i uzyskiwała ocenę FAR "B". Otwieralność była nieco gorsza niż w przykładzie I, tak że oceniono ją jako "B" do "C". Zdolność elastycznego powrotu była nieznacznie lepsza w porównaniu z folią kontrolną. Odształcenie trwałe przy rozciąganiu dla kierunku MD wynosiło 20% w porównaniu z 22,6% (poprawa 13%), a dla kierunku TD 18% w porównaniu z 21,2% (poprawa o 17%).

Przykład III

| Składnik     | %   |
|--------------|-----|
| Kraton 2104  | 63% |
| Tafmer P0480 | 27% |
| MBX-6        | 10% |

Materiał przetwarzał się dobrze. Zaobserwowano doskonałą stabilność pęcherza i przyznano ocenę FAR "A". Otwieralność była nieznacznie gorsza ("B") niż dla folii kontrolnej nastąpiła znaczna poprawa odształcenia trwałego przy rozciąganiu. Odształcenie trwałe przy rozciąganiu dla kierunku MD wynosiło 14,1% w porównaniu z 22,6% (poprawa o 60%), a dla kierunku TD 15,7% w porównaniu z 21,2% (poprawa o 35%).

Przykład IV.

| Składnik      | %   |
|---------------|-----|
| Kraton D 2104 | 63% |
| Tafmer P0280  | 27% |
| MBX-6         | 10% |

Stwierdzono prawidłowy przebieg wytłaczania z doskonałą oceną FAR "A" przy otwieralności zbliżonej do próby kontrolnej, tak że przyznawano ocenę "A". Również w tym przypa-

zaobserwowano znaczną poprawę w odkształceniu trwałym przy rozciąganiu. Odkształcenie trwałe przy rozciąganiu dla kierunku MD wynosiło 15,1% w porównaniu z 22,6% (poprawa o 50%), a dla kierunku TD 15,3% w porównaniu z 21,2% (poprawa o 39%).

Przykład V.

| Składnik      | %   |
|---------------|-----|
| Kraton D 2104 | 63% |
| Tafmer P0180  | 27% |
| MBX-6         | 10% |

Materiał bardzo rozszczepiał się i pękał przy rozciąganiu w kierunku TD. Far oceniono jako "C", a otwieralność jako "B". Odkształcenia trwałego przy rozciąganiu w kierunku TD nie dało się zmierzyć, ale w kierunku MD stwierdzono poprawę o 53% w stosunku do próby kontrolnej (14,8% w porównaniu do 22,6%). Wyniki pierwszych 5 przykładów zestawiono w tabeli 4. W przykładzie II zastosowano EMA jako składnik poliolefinowy mieszanki elastomerycznej, aby zilustrować zastosowanie innego składnika często cytowanego, ale niezbyt korzystnego w warunkach technicznych, do stosowania w mieszankach elastomerycznych. Na podstawie konkretnych rozwiązań według wynalazku (przykłady III-V) można wyciągnąć ogólny wniosek, że zasadniczą poprawę odkształcenia trwałego przy rozciąganiu (zdolności do elastycznego powrotu) osiągnąć można przez zastąpienie składnika EVA znanej standardowej handlowej mieszanki według patentu USA nr 4 476 180 plastomerycznym kopolimerem LLDPE takim jak kopolimery Tafmer P0480 i P0280 z Mitusi Corporation of Japan. Stwierdzono poprawę odkształcenia trwałego przy rozciąganiu (zdolności do powrotu) nawet o 60% w stosunku do folii kontrolnej przy zachowaniu porównywalnego modułu i właściwości przetwórczych przy wytłaczaniu folii; o czym świadczą wyniki podane w tabeli 4. Należy podkreślić, że zdolność do powrotu folii z przykładu II, zawierającej EMA, której miarą jest odkształcenie trwałe przy rozciąganiu, jest nieznacznie lepsza w porównaniu z próbką kontrolną zawierającą EVA, z tym że poprawa ta nie jest tak widoczna jak w przypadku próbek z przykładów III-V, w których zastosowano LLDPE według wynalazku.

Tabela 4  
Wyniki histerezy przy wydłużeniu 200%

| Identyfikacja próbki                          |    | BUR | Szczelina głowicy (milcale) $\mu\text{M}$ | YAG (milcale) $\mu\text{M}$ | Moduł  |        | Odkształcenie trwałe (%) |        | Siła odciążająca (G) |      |      |
|---|----|-----|---|-----------------------------|--------|--------|--------------------------|--------|----------------------|------|------|
|   |    |     |   |                             | (1)(G) | (2)(G) | (1)(%)                   | (2)(%) | 25%                  | 50%  | 200% |
| 1   | 2  | 3   | 4   | 5                           | 6      | 7      | 8                        | 9      | 10                   | 11   | 12   |
| 001 (kontrolna)<br>Kraton D 2104, SBC 28% EVA | MD | 2,1 | 35<br>889                                 | 2,05<br>52                  | 313    | 270    | 18,7                     | 22,6   | -                    | 21,2 | 227  |
|   | TD |     |   |                             | 216    | 193    | 17,4                     | 12,1   | -                    | 17,9 | 164  |
| 002 (kontrolna)<br>Kraton D 2104, SBC 28% EMA | MD | 2,1 | 35<br>889                                 | 2,37<br>60,2                | 361    | 311    | 17,7                     | 20,0   | -                    | 29,7 | 262  |
|   | TD |     |   |                             | 215    | 196    | 15,3                     | 18,1   | -                    | 17,7 | 162  |
| 003<br>Kraton D 2104, SBC 28% Tafmer P0480    | MD | 2,1 | 35<br>889                                 | 2,40<br>61                  | 308    | 257    | 12,1                     | 14,1   | 12,1                 | 49,3 | 228  |
|   | TD |     |   |                             | 215    | 193    | 13,8                     | 15,7   | -                    | 33,3 | 169  |

cd tabe

| 1   | 2        | 3   | 4         | 5            | 6           | 7           | 8            | 9            | 10          | 11           | 12         |
|---|----------|-----|-----------|--------------|-------------|-------------|--------------|--------------|-------------|--------------|------------|
| 004<br>Kraton D<br>2104, SBC<br>28% Taf-<br>mer P0280 | MD<br>TD | 2,1 | 35<br>889 | 2,32<br>58,9 | 256<br>166  | 214<br>145  | 13,1<br>12,5 | 15,1<br>15,3 | 5,1<br>2,3  | 36,7<br>26,8 | 18<br>11   |
| 005<br>Kraton D<br>2104, SBC<br>28% Taf-<br>mer P0480 | MD<br>TD | 2,1 | 35<br>889 | 2,19<br>55,6 | 203<br>pęka | 164<br>pęka | 12,5<br>pęka | 14,8<br>pęka | 6,7<br>pęka | 28,7<br>pęka | 11<br>pęka |

W tabeli 5 zestawiono porównawcze dane dotyczące histerezy dla przykładów VI-XI, przy wydłużeniu 150%. Wszystkie próbki wymieszano na gorąco w stopie, w opisanej uprzednio 57 mm wytłaczarce dwuślimakowej Zsk. Mieszanki przetwarzano następnie w linii Egag rozdmuchiwania folii z wytłaczarką 3,81 cm stosując głowice ze szczeliną 889 i 1270. W linii oceniano jakościowo wygląd folii, otwieralność i stabilność pęcherza. Pomiary histerezy wykonywano przy wydłużeniu 150% w opisany uprzednio sposób, tak aby porównać poprzeczność do elastycznego powrotu i ewentualnie poprawę w przebiegu procesu.

Porównano wyniki dla odpowiednich szczelin w głowicach. Z tego względu w przykładzie VIII uzyskano poprawę odkształcenia trwałego przy rozciąganiu o 22% w porównaniu z kontrolną z przykładu VI przy takiej samej ilości LLDPE (28%). Próbką z przykładu IX wykazała się porównywalną do próbki z przykładu kontrolnego modul i odkształcenia trwałe przy rozciąganiu przy zwiększonej ilości LLDPE (48%). Podobne wyniki uzyskano porównując przykład X z przykładami X i XI.

Tabela 5  
Wyniki histerezy przy wydłużeniu 200%

| Identyfikacja<br>próbki                             |          | BUR | Szczeli-<br>na<br>głowi-<br>cy<br>(milica-<br>le)<br>μM | YAG<br>(milica-<br>le)<br>μM | Moduł      |            | Odkształcenie<br>trwałe<br>(%) |              | Siła odcią-<br>żająca<br>(G) |           | MI<br>(dg/<br>min) | Gę-<br>stość<br>(g/ |
|---|----------|-----|---|------------------------------|------------|------------|--------------------------------|--------------|------------------------------|-----------|--------------------|---------------------|
|   |          |     |   |                              | (1)(G)     | (2)(G)     | (1)(%)                         | (2)(%)       | 25%                          | 50%       |                    |                     |
| 1   | 2        | 3   | 4   | 5                            | 6          | 7          | 8                              | 9            | 10                           | 11        | 12                 | 13                  |
| 006 (kontrolna)<br>Kraton D 2104,<br>SBC<br>28% EVA | MD<br>TD | 2,1 | 35<br>889   | 2,19<br>55,6                 | 304<br>286 | 262<br>265 | -<br>-                         | 11,3<br>10,3 | -<br>-                       | -<br>-    | 4,4                | (                   |
| 007 (kontrolna)<br>Kraton D 2104,<br>SBC<br>28% EVA | MD<br>TD | 2,1 | 50<br>1270  | 2,89<br>73,4                 | 554<br>289 | 479<br>265 | 11,2<br>12,5                   | 13,2<br>14,4 | 37<br>21                     | 109<br>67 | 4,1                | (                   |
| 008<br>Kraton D 2104,<br>SBC<br>28% Exxpol          | MD<br>TD | 2,1 | 35<br>889   | 2,31<br>59                   | 292<br>362 | 267<br>330 | -<br>-                         | 9,13<br>8,57 | -<br>-                       | -<br>-    | -                  |                     |

cd. tabeli 5

| 1  | 2        | 3   | 4          | 5             | 6          | 7          | 8            | 9            | 10       | 11        | 12  | 13    |
|--|----------|-----|------------|---------------|------------|------------|--------------|--------------|----------|-----------|-----|-------|
| 009<br>Kraton D 2104,<br>SBC<br>48% Exxpol | MD<br>TD | 2,1 | 35<br>889  | 2,25<br>57,15 | 309<br>342 | 278<br>317 | -<br>-       | 12,9<br>12,6 | -<br>-   | -<br>-    | 3,1 | 0,926 |
| 0010<br>Vector 7400D,<br>SBC<br>28% Exxpol | MD<br>TD | 2,1 | 50<br>1270 | 2,68<br>68    | 480<br>244 | 412<br>224 | 8,5<br>11,1  | 10,5<br>13,1 | 74<br>39 | 145<br>82 | 2,8 | 0,920 |
| 0011<br>Vector 7400D,<br>SBC<br>48% Exxpol | MD<br>TD | 2,1 | 50<br>1270 | 2,63<br>66,8  | 451<br>368 | 398<br>330 | 11,1<br>12,5 | 13,1<br>14,4 | 36<br>18 | 109<br>85 | 2,7 | 0,916 |

## Przykłady VI i VII (kontrolne)

Składnik

%

|                         |       |
|-------------------------|-------|
| Kraton D 2104           | 63,7% |
| LD767.36                | 28,8% |
| Spectrathene (CM 19002) | 7,0%  |
| Euracamide              | 0,3%  |
| IR 1076                 | 0,2%  |

W przykładzie VI próbki kontrolne do pomiarów histerezy przy wydłużeniu 150%, których wyniki podano w tabeli 5, wytworzono stosując głowicę ze szczeliną 889  $\mu\text{m}$  a w przykładzie VII ze szczeliną 1270  $\mu\text{m}$ . W obydwu przypadkach uzyskano dobrą stabilność pęcherza oraz ocenę FAR "A". Wygląd folii poprawił się w porównaniu z suchymi mieszankami z przykładu I, gdyż nie wykazywały one wyglądu ziarnistego. Otwieralność była dobra, z tym że zaobserwowano pewne sklejenie się (ocena "B"). Odształcenie trwałe przy rozciąganiu było nieco korzystniejsze przy stosowaniu głowicy ze szczeliną 35 milicali tj. 0,089 cm (przykład VI) w porównaniu ze szczeliną 50 milicali tj. 0,127 cm z przykładu VII. Ponadto moduł MD w przykładzie VII był wyższy niż w przykładzie VI, natomiast moduły TD były porównywalne.

## Przykład VIII.

Składnik

%

|                         |       |
|-------------------------|-------|
| Kraton D 2104           | 63,7% |
| Exxpol WS-9905          | 28,8% |
| Spectrathene (CM 19002) | 7,0%  |
| Euracamide              | 0,3%  |
| IR 1076                 | 0,2%  |

Wygląd folii (FAR "A") i stabilność pęcherza były doskonałe. Otwieralność folii była znacznie lepsza niż w przypadku próbki kontrolnej, tak że przypisano jej ocenę "A+", z tym że obciążenie silnika i ciśnienie było wyższe. Odształcenie trwałe przy rozciąganiu w kierunku MD poprawiło się o 22% (9,13% w porównaniu z 11,1%) w stosunku do przykładu VI (kontrolnego). Nieoczekiwanie stwierdzono poprawę otwieralności przy zastosowaniu polimeru Exxpol zamiast powszechnie stosowanego w technice EVA. Takie zastosowanie LLDPE Exxpol zamiast EVA nie tylko poprawia właściwości przetwórcze, ale również umożliwia zmniejszenie poziomu środka poślizgowego, co powoduje obniżkę kosztów i zmniejszenie przestrojów urządzeń przetwórczych spowodowanych nagromadzeniem się środka poślizgowego.

## Przykład IX.

| Składnik                | %      |
|-------------------------|--------|
| Kraton D 2104           | 46,25% |
| Exxpol WS-9905          | 46,25% |
| Spectrathene (CM 19002) | 7,0%   |
| Euracamide              | 0,3%   |
| IR 1076                 | 0,2%   |

Również w tym przypadku stabilność pęcherza i FAR były doskonałe (ocena FAR "A" a otwieralność była znacznie lepsza niż w próbie kontrolnej i została oceniona jak "A++ Odkształcenie trwałe przy rozciąganiu i moduł były porównywalne z próbką kontrolną przykładu VI przy szczelinie głowicy 889  $\mu\text{m}$ . Zaletę w porównaniu z próbką kontrolną przykładu VI stanowi zmniejszona ilość środka poślizgowego i składnika SBC, co zmniejsza koszty wytwarzania folii.

## Przykład X.

| Składnik                | %     |
|-------------------------|-------|
| Vector 7400 D           | 63,7% |
| Exxpol WS-9905          | 28,8% |
| Spectrathene (CM 19002) | 7,0%  |
| Euracamide              | 0,3%  |
| IR 1076                 | 0,2%  |

Kompozycję tą porównano z próbką kontrolną z przykładu VII, wykonaną przy szczelinie w głowicy 50 milcali tj 0,127 cm. Otwieralność folii była znacznie lepsza niż we wszystkich mieszankach, w których stosowano Exxpol SSC i Vector SBC z Dexco Company, Tak oceniono ją jako A+++. Także moduł i odkształcenie trwałe przy rozciąganiu dla tej mieszanki były znacznie korzystniejsze niż dla próbki kontrolnej (odpowiednio poprawa o 16 i 26% natomiast siła odciążająca (zdolność do skurczu) była porównywalna z wielkością dla zadających pod względem technicznym próbek kontrolnych. Nieoczekiwanie stwierdzono poprawę otwieralności w przypadku mieszanek SBC Vector z kopolimerem Exxpol w porównaniu z próbkami kontrolnymi przy takim samym zestawie dodatków.

## Przykład XI

| Składnik                | %      |
|-------------------------|--------|
| Vector 7400 D           | 46,25% |
| Exxpol WS-9905          | 46,25% |
| Spectrathene (CM 19002) | 7,0%   |
| Euracamide              | 0,3%   |
| IR 1076                 | 0,2%   |

Wytwarzanie folii przebiegało podobnie jak w przykładzie VII (kontrolnym), choć przy nieco wyższym obciążeniu i ciśnieniu. Otwieralność była podobna jak w przykładzie X i znacznie lepsza niż dla mieszanek EVA/Kraton. Moduł i odkształcenie trwałe przy rozciąganiu były również zbliżone do wielkości dla próbek kontrolnych, co świadczy o tym, że uzyskać można właściwości porównywalne z właściwościami próbek kontrolnych przy zmniejszonych ilościach SBC i dodatku poślizgowego, co znacznie zmniejsza koszty i skraca przestoje urządzeń produkcyjnych przy wykorzystaniu rozwiązań według wynalazku.

## Przykład XII.

| Składnik      | %     |
|---------------|-------|
| Vector 7400 D | 60%   |
| LD 767.36     | 32,1% |
| CM 19002      | 7,0%  |
| Euracamide    | 0,7%  |
| IR 1076       | 0,2%  |

## Przykład XIII

| Składnik     | %     |
|--------------|-------|
| Vector 7400D | 60%   |
| Exat 4049    | 32,6% |
| CM 19002     | 7,0%  |
| Euracamide   | 0,2%  |
| IR 1076      | 0,2%  |

W przykładach XII i XIII próbki wykonano w przemysłowej linii do rozdmuchiwania folii. Próbkę zbadano przy wydłużeniu 300 % w kierunku poprzecznym.

W tabeli 6 zestawiono porównawcze wyniki dotyczące histerezy. Wynika z nich, że odkształcenie trwałe przy rozciąganiu próbki z przykładu XIII (plastomer Exxpol) wynosił 22% w porównaniu z 38% dla próbki z przykładu XII (z EVA), co stanowi poprawę odkształcenia trwałego przy rozciąganiu dla zestawu SBS/Exxpol o 72%.

Tabela 6  
Wyniki histerezy przy wydłużeniu 300% (TD)

| Identyfikacja próbki           | YAG (milicale)<br>μM | Moduł (G) | Odkształcenie trwałe<br>przy rozciąganiu (%) |
|--------------------------------|----------------------|-----------|--|
| 012<br>Vector 7400D/EVA        | 2 664<br>67.6        | 545       | 38   |
| 013<br>Vector 7400D/Exact 4049 | 2 651<br>67.3        | 232       | 22   |

Na podstawie konkretnych rozwiązań według wynalazku można wyciągnąć ogólny wniosek, że osiągnąć można poprawę otwieralności folii poprzez zastąpienie EVA plastomerami SSC Exxpol. Ponadto uzyskać można zasadniczą poprawę odkształcenia trwałego przy rozciąganiu (zdolności do elastycznego powrotu) zastępując Kraton SBC (Shell) przez Vector 7400D SBC (Dexco). Idealnie ogólną poprawę właściwości uzyskuje się stosując w kombinacji Exxpol i Vector SBC z Dexco, gdyż polepsza się nie tylko odkształcenie trwałe przy rozciąganiu, ale również właściwości przetwórcze. Poprawa otwieralności osiągana przy zastosowaniu takich mieszanek powoduje zmniejszenie kosztów nie tylko z uwagi na brak potrzeby stosowania dodatków (środków poślizgowych), ale także ze względu na zmniejszenie ilości składnika SBC. Takie konkretne rozwiązanie zapewni korzyści przetwórcom, którzy stosują folie wytworzone sposobem według wynalazku, gdyż zmniejszenie poziomu dodatku poślizgowego jest równoznaczne z wydłużeniem czasu pracy urządzenia dzięki skracaniu się przestojów spowodowanych nawarstwianiem się środka poślizgowego.

Jakkolwiek konkretne rozwiązania według wynalazku zostały zilustrowane i opisane, dla specjalistów zrozumiałe jest, że wprowadzić można różne zmiany i modyfikacje bez wychodzenia poza zakres i istotę wynalazku. Celem załączonych zastrzeżeń jest ujęcie wszystkich takich modyfikacji, które są objęte zakresem wynalazku.

